

⑤① Int. Cl. 3 = Int. Cl. 2

Int. Cl. 2:

C 10 M 1/28

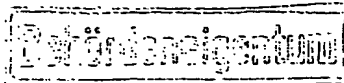
C 10 M 1/18

①⑨ **BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND**

DEUTSCHES



PATENTAMT



DE 29 05 954 A 1

①①

Offenlegungsschrift

29 05 954

②①

Aktenzeichen:

P 29 05 954.9-43

②②

Anmeldetag:

16. 2. 79

④③

Offenlegungstag:

21. 8. 80

③①

Unionspriorität:

③② ③③ ③① —

⑤④

Bezeichnung:

Schmieröladditive

⑦①

Anmelder:

Röhm GmbH, 6100 Darmstadt

⑦②

Erfinder:

Pennewiß, Hans, Dr., 6100 Darmstadt; Benda, Rainer, Dipl.-Phys. Dr.,
6101 Roßdorf; Jost, Heinz, 6101 Modautal; Knöll, Helmut, 6147 Lautertal

Prüfungsantrag gem. § 28 b PatG ist gestellt

DE 29 05 954 A 1

BEST AVAILABLE COPY

⑦ 8 80 030 034/359

13/80

SchmieröladditivePatentansprüche

1. Konzentrierte Polymerisatemulsionen aus zur Verbesserung
des Viskositätsindex geeigneten Polymethacrylaten und
Olefincopolymerisaten in Mineralöl zur Verwendung als Öl-
additive,

dadurch gekennzeichnet,

daß diese als kontinuierliche Phase Poly(meth)acrylate mit
einem definierten niedrigen Molgewichtsbereich, als disperse
Phase ein Olefincopolymerisat mit einem hinsichtlich der Ver-
dickungswirkung komplementären Molekulargewicht, ein Träger-
medium, das gegenüber den Poly(meth)acrylsäureestern als gutes
Lösungsmittel und aufgrund des darin gelösten Poly(meth)-
acrylsäureesters, gegenüber den Olefincopolymerisaten als
wesentlich weniger gutes Lösungsmittel wirkt und als
stabilisierendes Mittel für die Phasenverteilung ein Pfropf-
und/oder ein Blockpolymerisat aus Olefincopolymerisaten und
(Meth)acrylsäureestern enthalten.

2. Konzentrierte Polymerisatemulsion gemäß Patentanspruch 1,
dadurch gekennzeichnet, daß der Gesamtpolymerisatgehalt größer
als 20 Gew.-%, vorzugsweise größer als 30 Gew.-%, ist.

3. Konzentrierte Polymerisatemulsion gemäß den Patentansprüchen
1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß sie als kontinuierliche
Phase Poly(meth)acrylsäureester mit einem Molekulargewichtsbe-
reich zwischen $\bar{M}_w = 50.000$ und $\bar{M}_w = 250.000$, vorzugsweise $\bar{M}_w = 60.000$
bis 120.000 und als disperse Phase ein Olefincopolymerisat mit
einem \bar{M}_w größer als 50.000, vorzugsweise zwischen 70.000
und 150.000 enthalten.

4. Konzentrierte Polymerisatemulsion gemäß den Patentansprüchen
1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß der Anteil an Poly-
(Meth)acrylsäureester 95 bis 40 Gew.-% und der Anteil an
Olefincopolymerisat 5 bis 60 Gew.-% bezogen auf die gesamte
Polymerisatmenge ausmacht.

5

5. Konzentrierte Polymerisatemulsion gemäß den Patentansprüchen
1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß das Trägermedium das
gegenüber den Poly(meth)acrylsäureestern als gutes Lösungs-
mittel und aufgrund des darin gelösten Poly(meth)acrylsäure-
esters gegenüber den Olefincopolymerisaten als wesentlich
weniger gutes Lösungsmittel wirkt, das Olefincopolymerisat
zu weniger als 5 Gew.-%, vorzugsweise weniger als 2 Gew.-%
zu lösen imstande ist.

10

15

20

25

30

Schmieröladditive

Die Technik verwendet in großem Maßstab Schmieröladditive, auf der Grundlage öllöslicher Polymerisate, die das Viskositäts-Temperatur-Verhalten von Mehrbereichsmineralölen verbessern (VI-Verbesserer). Neben der Verdickungswirkung wird von den in Frage kommenden Polymerisaten eine ausreichende Scherstabilität erwartet. Darüber hinaus sollen die Polymerisate möglichst den Stockpunkt des Mineralöls erniedrigen und eine Dispergier- bzw. Detergenzwirkung gegenüber dem auftretenden Kaltschlamm und dem sich absetzenden Schmutz im Motor entfalten.

Zwei Polymerisatklassen werden vor allem für die genannten Aufgaben verwendet: Schmierölzusätze auf der Basis von Poly(meth)acrylaten (PAMA) und von Olefinocopolymerisaten (OCP's), insbesondere Äthylen-Propylen-Copolymerisaten. Beide Produktklassen weisen Vorzüge und Nachteile auf. Polyolefine weisen eine ausgezeichnete Verdickungswirkung auf; sie besitzen aber keine stockpunkt-erniedrigende Wirkung, so daß ihnen Stockpunktverbesserer zugesetzt werden. Allerdings treten bei gewissen, besonders den zur Assoziatbildung neigenden Polyolefinen bei Zugabe von Stockpunktverbesserern Schwierigkeiten auf. Polymethacrylate zeichnen sich durch eine gute Wirkung hinsichtlich des Viskositäts-Temperatur-Verhaltens der damit verbesserten Öle und in ausreichend hoher Konzentration durch eine hervorragende Verschleißschutzwirkung aus. Hervorzuheben ist auch ihre stock-

-2-4.

punkt-erniedrigende Wirkung.

- 5 Es lag nun die Überlegung nahe, Produkte aus beiden Polymerisatklassen zu kombinieren, um damit Schmieröladditive mit verbesserten Eigenschaften zu schaffen. Die Technik erwartet die Bereitstellung von Schmieröladditiven in flüssiger Form (Ölbasis) mit einem möglichst hohen absoluten Polymerisatgehalt.
- 10 Solange jeweils nur ein geringer Anteil (höchstens ca. 5 Gew.-% bezogen auf den Gesamtpolymerisatgehalt) von Polymerisaten der einen Klasse mit einem überwiegenden Anteil der anderen Klasse kombiniert wird, etwa durch Mischen der Lösungen beider Produkte in Öl, treten keine merklichen Schwierigkeiten auf.
- 15 Im Interesse einer optimalen Zusammensetzung erscheint es wünschenswert, den Gehalt der im Unterschuß zugesetzten Polymerisatklasse auf wesentlich über 5 Gew.-% zu steigern, wobei die den technischen Erfolg der Einzelkomponenten bedingenden Eigenschaften wie Zusammensetzung, Molegewicht usw. möglichst
- 20 beibehalten werden sollen. Mischt man jedoch einer Polymethacrylat-Lösung in Mineralöl Polyolefine über die als Anhalt genannte Grenze hinaus zu, so tritt die Unverträglichkeit der beiden Polymerisatklassen in Erscheinung: Es kommt zu einer Phasentrennung der Polymerisate die bei ausreichend langer
- 25 Lagerung zu Schichtenbildung führen kann. Zur Vermeidung solcher Trennerscheinungen, die in der überwiegenden Zahl der Verarbeitungsfälle das Produkt als unbrauchbar ausweisen, ist bereits vorgeschlagen worden, eine Verträglichkeit zwischen Polyolefinen und Polymethacrylaten durch Polymeri-
- 30 sation der Methacrylsäureester - bekanntlich handelt es sich um solche mit einem C_8 - C_{18} -Alkoholrest - in der Lösung des Polyolefins in Öl zu bewirken. Es ist bekannt, daß das Meth-

acrylat auf das Polyolefin zum Teil pfropfend aufpolymerisiert. (DE-AS 1 235 491)

5 In der DE-OS 23 63 792 wird eine Lösung des oben aufge-
zeigten Problems dadurch empfohlen, daß man miteinander
v e r t r ä g l i c h e polymere Additive kombiniert.
Anspruchsgemäß fällt darunter die Kombination eines Misch-
polymerisats aus Einheiten von C_4 - C_{22} n-Alkylmethacrylaten
und ggf. entweder Dialkylaminoalkylmethacrylat oder N-
10 (Alkanon)-acrylamid-Einheiten, das ein Zahlemittel-
Molekulargewicht von etwa $3 \cdot 10^4$ bis $12 \cdot 10^4$ besitzt
als Stockpunkterniedriger mit einem VI-Verbesserer, be-
stehend aus einem Äthylen/Propylen-Mischpolymerisat mit
einem Molekulargewicht von etwa 10^4 bis 10^5 , einem
15 \bar{M}_w/\bar{M}_n -Verhältnis < 5 und einem Anteil der Propylen-Einheiten
von 40 bis 70 %.

Gemäß der japanischen Patentanmeldung 50-111 138 erhält man
durch Lösungspolymerisation von beispielsweise Butylacrylat
20 und Methylmethacrylat in Gegenwart eines hydrierten Poly-
butadiens oder eines Cyclopentadien-Äthylen-Propylen-
Kautschuks stabile Polymerisat-Dispersionen.

25 Die Aufgabe, Kombinationen von Olefincopolymerisaten mit Poly-
methacrylaten, welche die erwünschten Eigenschaften beider
Polymerenklassen vereinen in einer Form zur Verfügung zu
stellen, die die Anforderungen des Handelns und der Technik
erfüllen, war jedoch nicht in befriedigender Form gelöst worden.

30 Derartige Handelsformen sollen einen Polymerisatgehalt möglichst
nicht unter 30 % aufweisen. Im Hinblick auf die von der Technik
vordringlich gestellte Forderung, den Schmierölen, insbesondere

in schnell laufenden Motoren einen hohen Verschleißschutz zu verleihen, sollten die Produkte eine Polymerisatkomponente enthalten, die zu 50 - 80 Gew.-% aus Methacrylatbausteinen und zu 50 bis 20 Gew.-% aus einem Olefinhomo- oder Copolymerisat besteht. Eine entsprechende Lehre gibt die deutsche Patentanmeldung P 27 40 449.5 an. Diese Patentanmeldung enthält einen Vorschlag zur Lösung der mit der hohen Viskosität der in Frage stehenden Polymerisatlösungen zusammenhängenden Probleme.

10

In den gewünschten Konzentrationen sind PAMA-Lösungen relativ viskos, OCP-Lösungen sind gleichfalls hochviskos. A priori schien daher keine Aussicht zu bestehen, zu Kombinationen beider Produktklassen zu kommen, die eine technisch brauchbare Viskosität aufweisen.

15

Ein Weg zur Herstellung technisch hervorragend brauchbarer konzentrierter Polymerisatemulsionen, die Olefincopolymerisate und gleichzeitig Polymethacrylate enthalten, bei denen der Olefincopolymerisatanteil, der hauptsächlich zur Viskosität des Gemisches beiträgt, durch die Polymethacrylatphase als kontinuierliche Phase emulgiert wird, sowie die Polymerisatemulsionen selbst, ist Gegenstand der vorliegenden Erfindung.

20

Erfahrungsgemäß müssen die Bedingungen so gewählt werden, daß die, das Olefincopolymerisat enthaltende disperse Phase zu keinem Zeitpunkt in die kontinuierliche Phase übergeht, weil sich sonst hohe Viskositäten bzw. Geliererscheinungen nicht vermeiden lassen. Bei weiterem Verdünnen mit Mineralöl macht sich die Tendenz zur Phasentrennung, die letzten Endes zur Unbrauchbarkeit der Produkte führt, immer stärker bemerkbar. Es galt demnach insbesondere zwei Probleme zu lösen:

30

Nämlich das Gelieren der Konzentrate beim Verdünnen zu vermeiden und bei noch niedrigerer Konzentration die Auftrennung der Phasensysteme zu verhindern.

5 Man kam der Lösung der Probleme dadurch relativ nah, daß man Stabilisatoren zusetzte, um das einmal gebildete Phasensystem zu stabilisieren. Hierfür eignen sich Pfropf- oder Blockpolymerisate, die Anteile aus beiden Polymerisatklassen enthalten. Im allgemeinen empfiehlt es sich jedoch, diese Stabilisatoren nur in solchen Mengen zuzusetzen, die eine Stabilisierung in
10 konzentrierter Form gewährleistet. Verwendet man z.B. aus technischen Erwägungen heraus die besonders günstigen Olefin-copolymerisate mit besonders guter Verdickungswirkung, so nimmt bei Zusatz eines relativ hohen Anteils^{an} Pfropfpolymerisaten als Stabilisatoren die Wirksamkeit als VI-Verbesserer ab.

15 Es wurde nun gefunden, daß man konzentrierte Polymerisat-emulsionen aus Polymethacrylaten und Olefincopolymerisaten in flüssigen Trägern zur Verwendung als Öladditive erhält, die bei nachfolgender Verdünnung mit Öl bis hinab auf ca. 10 %
20 Polymerisatgehalt die Merkmale des existierenden dispersen Systems beibehalten, wenn man als kontinuierliche Phase Polymethacrylate mit einem definierten niedrigen Molekulargewichtsbereich, als disperse Phase ein Olefincopolymerisat mit einem hinsichtlich der Verdickungswirkung komplementären Molekulargewicht, einem
25 Trägermedium, das gegenüber den (Meth)-acrylsäureestern als gutes Lösungsmittel gegenüber den Olefincopolymerisaten aufgrund des darin gelösten (Meth)acrylsäureesters als wesentlich weniger gutes Lösungsmittel (bis hin zum Fällungsmittel) wirkt und als Stabilisatoren für die Phasenverteilung ein Pfropf-
30 und/oder ein Blockpolymerisat aus Olefincopolymerisaten und (Meth)acrylsäureestern enthält. Die erfindungsgemäß zu verwendenden Olefincopolymerisate sind bekannt. Es handelt sich in

erster Linie um solche die aus Äthylen, Propylen, Butylen oder/und Isobutylen aufgebaut sind. Derartige Olefincopolymerisate sind beispielsweise in den deutschen Offenlegungsschriften DE-OS 16 44 941, DE-OS 17 69 834, DE-OS 19 39 037, 5 DE-OS 19 63 039 und DE-OS 20 59 981 beschrieben.

Bevorzugt sind Äthylen-Propylen-Copolymere; auch Terpolymere unter Zusatz der bekannten Terkomponenten wie Äthyliden-Norbornen sind möglich, es ist jedoch deren Neigung zur Ver- 10 netzung beim Alterungsprozeß mit einzukalkulieren. Die Verteilung kann dabei weitgehend statistisch sein, es können aber auch mit Vorteil Sequenzpolymere mit Äthylenblöcken angewendet werden. Das Verhältnis der Monomeren Äthylen-Propylen ist dabei innerhalb gewisser Grenzen variabel, die bei etwa 15 75 % für Äthylen und etwa 80 % für Propylen als obere Grenze angesetzt werden können. Infolge seiner verminderten Löslichkeitstendenz in Öl ist bereits Polypropylen weniger geeignet als Äthylen-Propylen-Copolymere.

20 Bei den Polymethacrylaten handelt es sich ebenfalls um bekannte Polymerisate, die aus Methacrylsäureestern mit 6 bis 22 C-Atomen im Alkoholrest, vorzugsweise solchen mit 8 bis 18 C-Atomen, gegebenenfalls in untergeordneten Mengen aus weiteren, mit den genannten Methacrylsäureestern copoly- 25 merisierenden Monomeren aufgebaut sind.

Bei den in untergeordneten Mengen, in der Regel unter 10 Gew.-% beizufügenden Monomeren kann es sich z.B. um Monomere mit polaren Gruppen handeln, insbesondere geeignete polymerisationsfähige heterocyclische Verbindungen, die 30 bekanntlich eine Dispergier- und Detergenzwirkung zu der VI-verbessernden, der Stockpunktwirkung und der Verschleißschutzwirkung der Basispolymerisate beitragen können.

Derartige Monomere bzw. Copolymerisate mit (Meth)acrylaten sind z.B. Teil der Lehre der DE-PS 947 186, der DE-PS 1 003 896, der DE-AS 1 058 739 und der DE-PS 1 745 359. Pffropfmischpolymerisate von Polyolefinen mit polymerisierbaren stickstoffhaltigen, insbesondere heterocyclischen Verbindungen mit Dispergierwirkung neben VI-verbessernder Wirkung werden in der DE-AS 1 235 491 vorgeschlagen.

10 Besonders erwähnt seien Vinylpyridin, Vinylpyrrolidin, Vinylpyrrolidon und Vinylimidazol - sowie Derivate derselben, insbesondere die alkylierten Heterocyclen dieses Typs - als heterocyclische Monomere zur Copolymerisation mit den genannten Methacrylsäureestern. Diese heterocyclischen Monomeren können mit Vorteil auch kombiniert angewendet werden.

15 Das für die Qualität der erfindungsgemäß zu realisierenden Polymerisatemulsion mitausschlaggebende Trägermedium ist durch die Anforderung definiert, daß es gegenüber den (Meth)acrylsäureestern als gutes Lösungsmittel, gegenüber den Olefin-
20 copolymerisaten als wesentlich weniger gutes Lösungsmittel bis hin zum Fällungsmittel wirkt. Ferner sollte es naturgemäß im ganzen inert und unbedenklich sein. Trägermedien, die die genannten Bedingungen erfüllen, gehören z.B. zur Gruppe der Ester und/oder zur Gruppe der höheren Alkohole. Sie werden meist im
25 Gemisch mit Mineralölen, in besonderen Fällen auch alleine eingesetzt. In der Regel enthalten die Moleküle der als Trägermedium in Frage kommenden Verbindungstypen mehr als 8 Kohlenstoffatome pro Molekül.

30 Hervorzuheben sind in der Gruppe der Ester: Phosphorsäureester, Ester von Dicarbonsäuren, Ester von Monocarbonsäuren mit Diolen oder Polyalkylenglykolen, Ester von Neopentylpolyolen mit Mono-

- 8 - 10.

carbonsäuren. (Vgl. Ullmann's Enzyklopädie der Technischen Chemie, 3. Aufl., Bd. 15, S. 287 - 292, Urban & Schwarzenberg (1964)). Als Ester von Dicarbonsäuren kommen einmal die Ester der Phthalsäure in Frage, insbesondere die Phthalsäureester mit C₄ bis C₈-Alkoholen, wobei Dibutylphthalat und Dioctylphthalat besonders genannt seien, sodann die Ester aliphatischer Dicarbonsäuren, insbesondere die Ester geradkettiger Dicarbonsäuren mit verzweigt-kettigen primären Alkoholen. Besonders hervorgehoben werden die Ester der Sebazin-, der Adipin- und der Azelainsäure, wobei insbesondere die 2-Äthylhexyl-, Isooctyl-3,5,5-Trimethylhexylester, sowie die Ester mit den C₈-, C₉- bzw. C₁₀-Oxoalkoholen genannt werden sollen.

Besondere Bedeutung besitzen die Ester geradkettiger primärer Alkohole mit verzweigten Dicarbonsäuren. Als Beispiele seien die alkylsubstituierte Adipinsäure, beispielsweise die 2,2,4-Trimethyladipinsäure genannt.

Als Alkoholkomponente kommen mit Vorteil z.B. die vorstehend genannten Oxo-Alkohole in Frage. Als Ester von Monocarbonsäuren mit Diolen oder Polyalkylenglykolen seien die Di-Ester mit Diäthylenglykol, Triäthylenglykol, Tetraäthylenglykol bis zum Dekamethylenglykol, ferner mit Dipropylenglykol als Alkoholkomponenten hervorgehoben. Als Monocarbonsäuren seien die Propionsäure, die (Iso)buttersäure sowie die Pelargonsäure spezifisch erwähnt - genannt sei beispielsweise das Dipropylenglykoldipelargonat, das Diäthylenglykoldipropionat - und Diisobutyrat sowie die entsprechenden Ester des Triäthylenglykols, sowie der Tetraäthylenglykol-di-2-äthylhexansäureester.

Es sei erwähnt, daß auch Gemische aus den vorstehend beschriebenen Lösungsmitteln für das Trägermedium in Frage kommen. Der Anteil des Trägermediums an der konzentrierten Polymerisat-

- 9/- 11.

emulsion beträgt in der Regel 80 bis 25 Gew.-%, vorzugsweise unter 70, speziell 60 bis 40 Gew.-%. Das, die Hauptmenge der Trägerflüssigkeit für die erfindungsgemäßen konzentrierten Polymerisatemulsionen bildende Mineralöl entspricht
5 den üblichen Spezifikationen für Motorenöle. Es besitzt in der Regel Viskositätswerte von $\eta_{100^{\circ}\text{C}}$ zwischen 3,5 und 6,5 mm²/s. Grundsätzlich machen die technischen Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemäßen Emulsionen von gebräuchlichen Polymerisationsverfahren Gebrauch. Dies gilt insbesondere auch für
10 die Verwendung von Initiatoren, Einhaltung von Randbedingungen u.ä.

Die technische Anwendbarkeit der erfindungsgemäßen konzentrierten Polymerisatemulsionen beruht in nicht geringem Maße
15 auch auf den die Phasenverteilung stabilisierenden Mitteln (Emulgatoren).

Zu den erfindungsgemäß anwendbaren Emulgatoren gehören sowohl Pfropf- als Blockpolymerisate. Die Pfropf- bzw. Blockpolymerisate sollen, um die angestrebte Emulgatorwirkung zu besitzen,
20 einerseits Sequenzen besitzen, die mit dem Polymethacrylat verträglich sind, andererseits Sequenzen, die mit dem Olefincopolymerisat verträglich sind.

25 Die Molekulargewichte dieser Sequenzen (Einzelzweige) sind in der Regel gleich oder größer als das Molekulargewicht des jeweiligen Polymerisats, mit dem es Verträglichkeit herstellen soll.

30 Die zur Stabilisierung notwendige Menge an Pfropf- und/oder Blockpolymerisat wird in der Regel 5 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtpolymerisat nicht unterschreiten. Die Methoden zur

- 18 - 12.

Herstellung geeigneter Pfropfpolymerisate sind an sich bekannt. So kann z.B. nach der Übertragungsmethode bei der Pfropfung vorgegangen werden oder man kann ein geeignetes Basispolymerisat mit funktionellen Gruppen umsetzen mit einem entsprechenden Polymerisat, das komplementäre funktionelle Gruppen enthält usw.

Ein Verfahren zur Herstellung von geeigneten Blockpolymerisaten besteht z.B. in der anionischen Polymerisation. Dabei kann man beispielsweise so vorgehen, daß man Isopren bzw. Butadien mit einem geeigneten anionischen Initiator (z.B. metallorganische Verbindung) polymerisiert und die "lebenden" anionischen Kettenenden mit z.B. Alkylmethacrylat umsetzt. Die so hergestellten Polymerisate werden anschließend unter Bedingungen hydriert, unter denen die Estergruppe nicht angegriffen wird. Bezüglich Einzelheiten der Herstellung sei auf die einschlägige Literatur verwiesen, z.B. Houben-Weyl, Methoden der Org. Chemie, 14/1, S. 110 ff.; Block Copolymers, D.C. Allport, W.H. Janes, Appl. Sci. Publishers Ltd., London, 1973; Graft Copolymers, H.A.J. Battaerd, G.W. Tregear, Polymer Reviews Vol. 16 (1967); Block and Graft Polymers, W.J. Burlant, A.S. Hoffman, Reinhold Publishers Corp., New York, 1960.

Es stehen dabei mehrere Möglichkeiten für das technische Vorgehen offen: Zum Beispiel kann der Stabilisator mit Vorteil durch pfropfende Polymerisation "in situ" erzeugt werden. Dabei wird man in der Regel zumindestens einen Teil des (vorgefertigten) Olefincopolymerisats in einer geeigneten Menge des Mineralöls in einem Polymerisationsgefäß vorlegen. Legt man den gesamten OCP-Anteil vor, so erhält man den höchsten Pfropfanteil.

Man kann zur Bildung der Pfropfpolymerisate einen gewissen

*) von Block- und Pfropfcopolymerisaten

Bruchteil des Gesamtölefin^{poly}s vorgeben, beispielsweise in der Größenordnung 40 - 50 Gew.-%. Als Richtwert kann dabei eine Konzentration von 10 Gew.-% in Mineralöl angesehen werden. Zu der in einem geeigneten Polymerisationsgefäß befindlichen Lösung gibt man dann die Monomerenkomponente, z.B. Methacrylsäureester eines C₁₂-C₁₈-Alkoholgemischs zusammen mit einem oder mehreren geeigneten Initiatoren.

Für die Einführung polymerisationsfähiger heterocyclischer Monomeren ergeben sich ebenfalls alternative Vorgehensweisen. Beispielsweise kann man im Anschluß an eine einstufige Ausführung (Polymerisation in Anwesenheit des gesamten OCP durch Zugabe der Methacrylatmonomeren) abschließend die heterocyclischen Monomeren pfpfend aufpolymerisieren. Besonders bevorzugt sind hier Vinylimidazol und/oder N-Vinylpyrrolidon. Bei mehrstufiger Verfahrensgestaltung können die polymerisationsfähigen heterocyclischen Monomeren z.B. vor oder nach der zweiten OCP-Einarbeitung zugesetzt werden. Es hat Vorteile auch noch einen Pfpfungsanteil auf OCP zu erzeugen.

Als weitere Möglichkeit kann man die polymerisationsfähigen heterocyclischen Verbindungen auch gleichzeitig mit der Methacrylat-Komponente copolymerisieren.

Die nach den vorstehenden Angaben hergestellten Polymerisate in Öl dienen als Substrat für den entscheidenden Schritt zur Herstellung konzentrierter Polymerisatemulsionen mit stabilem Phasenaufbau, nämlich durch Zugabe des bzw. der gegenüber den Polymethacrylaten als gutes, gegenüber den Olefincopolymerisaten wegen des Gehalts an Polyalkyl(meth)acrylaten als wesentlich weniger gutes Lösungsmittel wirkenden Trägermediums. Man kann jedoch auch von vorneherein in Gegenwart von Anteilen

- 12/ - 14.

oder der gesamten Menge des Trägermediums arbeiten.

Die folgenden Ausführungsbeispiele dienen zur Erläuterung
der Erfindung sollen aber hinsichtlich des nachgesuchten
5 Schutzes nicht beschränkend wirken.

Allen Trägermedien gemeinsam ist das schlechte Lösevermögen
für OCP. Als Anhaltspunkt kann dienen, daß geeignete Träger-
medien, die das PAMA gelöst enthalten, in der Regel OCP zu
10 weniger als 5 Gew.-%, in den meisten Fällen zu weniger als
2 Gew.-%, lösen.

15

20

25

30

- 13 - 15.

Beispiel 1

In einem 2 l-Vierhalskolben mit Rührer, Thermometer, Rückflußkühler und Dosierleitung wird folgende Mischung vorgelegt:

5

765 g Mineralöl ($\eta_{100^\circ\text{C}} = 5,3 \text{ mm}^2/\text{s}$)
 85 g Äthylen-Propylen-Copolymerisat
 (72 % Äthylen; $\bar{M}_w = 100.000$; $U = 0,8 \text{ SSI}^*$)
 (1 %ig Mineralöl) = 22)

10

94,5 g Methacrylsäureester eines C_{12} - C_{18} -Alkoholgemisches
 1,5 g tert.-Butylperoctoat

Nach Lösen der Komponenten wird bei 98°C nachstehendes Gemisch über einen Zeitraum von 3,5 Stunden gleichmäßig zudosiert:

15

387,5 g Methacrylsäureester eines C_{12} - C_{18} -Alkoholgemisches
 6,6 g tert.-Butylperoctoat.

Zwei Stunden nach Zulaufende wird mit 0,96 g tert.-Butylperoctoat nachgefüttert. Gesamtpolymerisationszeit 8 Stunden.

20

Das gebildete Polyalkylmethacrylat besitzt ein Molekulargewicht $\bar{M}_w \approx 70.000$ bei $U \approx 1$ (Bestimmung mit der GPC) und ist damit nach DIN 51382 praktisch scherstabil.

Danach Zugabe von:

25

133,2 g Äthylen-Propylen-Copolymerisat
 (72 % Äthylen; $\bar{M}_w = 100.000$; $U = 0,8$; SSI^*)
 (1 %ig Mineralöl) = 22).

Nach Auflösen bei 100°C innerhalb von 8 Stunden Zugabe von:

30

21,9 g N-Vinylpyrrolidon
 7,3 g N-Vinylimidazol
 1,8 g tert.-Butylperbenzoat.

- 14 - 16.

Die Pfropfung erfolgt dann bei 130°C, wobei jeweils nach 1 und 2 Stunden weitere 0,87 g tert.-Butylperbenzoat nachgefüttert werden. Gesamtdauer der Pfropfung 6 Stunden. Es wird eine trübe, viskose Emulsion erhalten.

- 5 Polymerisatgehalt der Emulsion: 48,7 Gew.-%
 Viskosität (100°C, 48,7 Gew.-%ig) = 9000 mm²/s
 Viskosität (100°C, 5 %ig in Mineralöl mit $\eta_{100^\circ\text{C}} = 5,3 \text{ mm}^2/\text{s}$)
 = 12,2 mm²/s
 SSI^{*)} (5 %ig in Mineralöl mit $\eta_{100^\circ\text{C}} = 5,3 \text{ mm}^2/\text{s}$) = 23
 10 Stickstoffgehalt des isolierten Polymerisats = 0,40 Gew.-%.

Nach Verdünnen der 48,7 %igen Emulsion mit Mineralöl ($\eta_{100^\circ\text{C}} = 4,1 \text{ mm}^2/\text{s}$) auf 40 Gew.-% Polymergehalt:

Viskosität (100°C, 40 %ig) = 3.800 mm²/s.

- 15 Nach Verdünnen der 48,7 %igen Emulsion mit dem Diester der 2,2,4-Trimethyladipinsäure mit einem C₈-C₁₀-Alkoholgemisch ($\eta_{100^\circ\text{C}} = 3,3 \text{ mm}^2/\text{s}$) auf 40 Gew.-% Polymerisatgehalt:
 Viskosität (100°C, 40 %ig) = 2.700 mm²/s.

- 20 Da Esteröl für das OCP ein Nichtlösungsmittel ist, führt die Verdünnung damit zu einer Entquellung der dispersen OCP-Phase und damit zu einer stärkeren Viskositätserniedrigung als bei entsprechender Verdünnung mit Mineralöl. Der beanspruchte 2-phasige Zustand ist gut im Phasenkontrastmikroskop zu erkennen

- 25 Die dunklen, dispersen OCP-Teilchen haben einen Durchmesser von 1 - 20 µm.

*) SSI = Scherstabilitätsindex = Verlust an Verdickungswirkung
 in % bei Scherstabilitätsprüfung nach DIN 51382

2905954

- 17 - 19.

DIN 51382 praktisch scherstabil.

Anschließend wird folgendes Gemisch zugegeben:

- 5 44,6 g N-Vinylpyrrolidon
 14,9 g N-Vinylimidazol
 3,70 g tert.-Butylperbenzoat.

Die Pfropfung erfolgt bei 130°C, wobei jeweils nach 1 und 2
Stunden weitere 1,79 g tert.-Butylperbenzoat zugegeben werden.
Gesamtdauer der Pfropfung 8 Stunden. Es wird eine trübe,
10 viskose Emulsion erhalten.

Polymerisatgehalt der Emulsion: 48,8 Gew.-%

Viskosität (100°C, 48,8 %ig): 22.000 mm²/s

15 Viskosität (100°C, 5 %ig in Mineralöl mit $\eta_{100^\circ\text{C}} = 5,3 \text{ mm}^2/\text{s}$):
 11,4 mm²/s

SSI^{*)} (5 %ig in Mineralöl mit $\eta_{100^\circ\text{C}} = 5,3 \text{ mm}^2/\text{s}$): 23

Stickstoffgehalt des isolierten Polymerisats: 0,40 Gew.-%.

20 Nach Verdünnen der 48,8 %igen Emulsion mit Mineralöl ($\eta_{100^\circ\text{C}} =$
 5,3 mm²/s) auf 40 % Polymerisatgehalt:

Viskosität (100°C, 40 %ig): 6400 mm²/s

Nach Verdünnen der 48,8 %igen Emulsion mit Phosphorsäuretributyl-
ester auf 40 % Polymerisatgehalt:

25 Viskosität (100°C, 40 %ig): 4000 mm²/s.

Beispiel 4

Apparatur und Arbeitsweise wie in Beispiel 1.

Vorlage von:

30 689,4 g Mineralöl ($\eta_{100^\circ\text{C}} = 5,3 \text{ mm}^2/\text{s}$)

030034/0359

- 18 - 20 -

- 76,6 g Äthylen-Propylen-Copolymerisat
 (50 % Äthylen; $\bar{M}_w = 95.000$; $U = 0,8$;
 SSI^{*)} (1 %ig Mineralöl) = 25)
- 84,0 g Methacrylsäureester eines C_{12} - C_{18} -Alkoholgemisches
 5 1,3 g tert.-Butylperoctoat
 Zulauf bei 90°C:
 350,0 g Methacrylsäureester eines C_{12} - C_{18} -Alkoholgemisches
 2,2 g tert.-Butylperoctoat.
 Nachfüttern mit 0,87 g tert.-Butylperoctoat.
- 10 Dann Eintragen auf Auflösen von:
 120 g Äthylen-Propylen-Copolymerisat
 (72 % Äthylen; $\bar{M}_w = 92.000$; $U = 0,9$;
 SSI^{*)} (1 %ig Mineralöl) = 20)
- Danach Zugabe von:
- 15 18,9 g N-Vinylpyrrolidon
 6,3 g N-Vinylimidazol
 1,5 g Perbenzoat
- Pfropfung bei 130°C und Nachfüttern mit 0,7 g tert.-Butylper-
 20 benzoat.
- Polymerisatgehalt der Emulsion: 48,8 Gew.-%
 Viskosität (100°C, 48,8 %ig): 10.700 mm²/s
 Viskosität (100°C, 5 %ig in Mineralöl mit $\eta_{100^\circ C} = 5,3 \text{ mm}^2/\text{s}$):
 12,75 mm²/s
- 25 SSI^{*)} (5 %ig Mineralöl): 23
 Stickstoffgehalt des isolierten Polymerisats: 0,38 Gew.-%.

Beispiel 5

- 30 Verfahrensweise und Apparatur wie in Beispiel 3, aber 2 1-Vier-
 halskolben.
 Vorlage von:

- 18 - 21.

- 631,0 g Mineralöl ($\eta_{100^\circ\text{C}} = 5,3 \text{ mm}^2/\text{s}$)
 170,0 g Äthylen-Propylen-Copolymerisat
 (50 % Äthylen; $\bar{M}_w = 95.000$; $U = 0,8$;
 SSI^{*)} (1 %ig Mineralöl) = 25)
- 5 170,6 g Methacrylsäureester eines C_{12} - C_{18} -Alkoholgemisches
 0,87 g tert.-Butylperoctoat.
- Zulauf bei 90°C von:
 230 g Methacrylsäureester eines C_{12} - C_{18} -Alkoholgemisches
 1,4 g tert.-Butylperoctoat.
- 10 Nachfüttern mit 0,8 g tert.-Butylperoctoat. Gesamtpolymeri-
 sationszeit 10 Stunden.

- Polymerisatgehalt der Emulsion: 47,6 Gew.-%
 Viskosität (100°C , 47,6 %ig): $4650 \text{ mm}^2/\text{s}$
- 15 Viskosität (100°C , 5 %ig in Mineralöl mit $\eta_{100^\circ\text{C}} = 5,3 \text{ mm}^2/\text{s}$):
 SSI^{*)} (5 %ig Mineralöl): 20

Beispiel 6

- 20 In diesem Beispiel wird das Produkt nach Beispiel 5 als
 Emulgator für die Dispergierung eines Äthylen-Propylen-Co-
 polymerisats in einer 55 Gew.-%igen Mineralöllösung eines
 Poly- C_{12} - C_{18} -Alkylmethacrylats ($\bar{M}_w = 60.000$) verwendet.
- 25 Folgende Komponenten werden bei 100°C intensiv vermischt:
 200 g Poly- C_{12} - C_{18} -Alkylmethacrylat
 (55 %ig in Mineralöl, $\bar{M}_w = 60.000$)
 64,8 g Dibutylphthalat
 20,0 g Mineralöl ($\eta_{100^\circ\text{C}} = 5,3 \text{ mm}^2/\text{s}$)
- 30 33,6 g Emulgator nach Beispiel 5
 49,0 g Äthylen-Propylen-Copolymerisat
 (72 % Äthylen; $\bar{M}_w = 100.000$, SSI^{*)} = 22)

- 22.

Es wird eine trübe, viskose Emulsion erhalten.

Polymerisatgehalt: 47,6 Gew.-%

Viskosität (100°C, 47,6 %ig): 4200 mm²/s

5 Viskosität (100°C, 10 %ig in Mineralöl mit $\eta_{100^\circ\text{C}} = 5,3 \text{ mm}^2/\text{s}$):
19,0 mm²/s

SSI^{*)} (5 %ig Mineralöl): 18

Beispiel 7

10

Analog Beispiel 6, aber als Emulgator wird die 47,6 %ige Lösung in Mineralöl eines Copolymerisats aus 90 % Decylmethacrylat und 10 % eines Poly-1,4-butadiens ($\bar{M}_w = 10.000$; $U = 0,4$) mit einer Methacrylendgruppe verwendet. Die Doppelbindungen des Polybutadiens im Copolymerisat mit Decylmethacrylat sind zu über 95 % hydriert. Das Molekulargewicht des Copolymerisats beträgt $\bar{M}_w = 200.000$ bei $U = 1,2$.

15

Es wird eine trübe, viskose Emulsion erhalten.

20 Polymerisatgehalt: 47,6 Gew.-%

Viskosität (100°C, 47,6 %ig): 3900 mm²/s

Viskosität (10 %ig in Mineralöl mit $\eta_{100^\circ\text{C}} = 5,3 \text{ mm}^2/\text{s}$)
20,1 mm²/s

SSI^{*)} (5 %ig Mineralöl): 20.

25

Beispiel 8

Analog Beispiel 6, aber als Emulgator wird die 47,6 %ige Lösung in Mineralöl eines anionisch hergestellten Blockcopolymerisats auf 50 Gew.-% Isopren und 50 Gew.-% Decylmethacrylat ($\bar{M}_w = 200.000$, $U = 0,3$) eingesetzt. Der Polyisopren-1,4-Block ist zu über 95 % hydriert.

30

2905954

- 23 -

Es wird eine trübe, viskose Emulsion erhalten.

Polymerisatgehalt: 47,6 Gew.-%

Viskosität (100°C, 47,6 %ig): 4100 mm²/s

5 Viskosität (100°C, 10 %ig in Mineralöl mit $\eta_{100^\circ\text{C}} = 5,3 \text{ mm}^2/\text{s}$):
20,5 mm²/s

SSI^{*)} (5 %ig in Mineralöl): 20

Beispiel 9

10

Apparatur und Arbeitsweise wie im Beispiel 3, aber 5 l-Vierhalskolben.

Vorlage von:

15

2524 g Mineralöl ($\eta_{100^\circ\text{C}} = 5,3 \text{ mm}^2/\text{s}$)

682,4 g Äthylen-Propylen-Copolymerisat

(72 % Äthylen; $\bar{M}_w = 70.000$; U = 0,74;

SSI^{*)} (1 %ig Mineralöl) = 17)

Nach Auflösen bei 100°C innerhalb von 8 Stunden Zugabe von:

20

320,4 g Methacrylsäureester eines C₁₂-C₁₈-Alkoholgemisches

35,6 g Dimethylaminoäthylmethacrylat

3,1 g tert.-Butylperoctoat

25

Dann wird nachstehendes Gemisch bei 85°C innerhalb von 3,5 Stunden zudosiert:

1112 g Methacrylsäureester eines C₁₂-C₁₈-Alkoholgemisches

124 g 2-Dimethylaminoäthylmethacrylat

30

5,6 g tert.-Butylperoctoat

Zwei Stunden nach Zulaufende wird mit 3,2 g tert.-Butylperoctoat nachgefüttert. Gesamtpolymerisationszeit 10 h.

030034/0359

- 22 - 24.

Polymerisatgehalt der Emulsion: 47,4 Gew.-%

Viskosität (100°C, 47,4 %ig) 11.000 mm²/s

Viskosität (100°C, 10 %ig in Mineralöl mit $\eta_{100^\circ\text{C}} = 5,3 \text{ mm}^2/\text{s}$):
21,72 mm²/s

5 SSI^{*)} (5 %ig Mineralöl): 21)

Beispiel 10

10 Apparatur und Arbeitsweise wie in Beispiel 1, aber 5 l-Vierhals-
kolben.

Vorlage von:

1450,7 g Mineralöl ($\eta_{100^\circ\text{C}} = 5,3 \text{ mm}^2/\text{s}$)

161,2 g Äthylen-Propylen-Copolymerisat

15 (72 % Äthylen; $\bar{M}_w = 100.000$; $U = 0,9$;
SSI^{*)} (1 %ig Mineralöl) = 23)

Nach 8-stündigem Lösen bei 100°C Zusatz von:

179,1 g Methacrylsäureester eines C₁₂-C₁₈-Alkoholgemisches

20 7,14 g tert.-Butylperoctoat

3,98 g Dodecylmercaptan

Danach Zulauf von nachstehendem Gemisch bei 98°C während 3,5
Stunden:

25 1809 g Methacrylsäureester eines C₁₂-C₁₈-Alkoholgemisches

30,7 g tert.-Butylperoctoat.

Zwei Stunden nach Zulaufende wird mit 4 g tert.-Butylperoctoat
nachgefüttert. Polymerisationszeit 10 Stunden.

30 Danach Zusatz von:

695 g Äthylen-Propylen-Copolymerisat

(72 % Äthylen; $\bar{M}_w = 100.000$; $U = 0,9$;

SSI^{*)} (1 %ig Mineralöl): = 23)

- ~~23~~ - 25.

Nach Auflösen bei 100°C innerhalb von 8 Stunden Zugabe von:

84 g N-Vinylpyrrolidon

28 g N-Vinylimidazol

5 7 g tert.-Butylperbenzoat

Die Pfropfung erfolgt bei 130°C, wobei jeweils nach 1 und 2 Stunden mit 3,4 g tert.-Butylperbenzoat nachgefüttert wird. Es wird eine trübe, viskose Emulsion erhalten.

10 Polymerisatgehalt: 65,6 Gew.-%

Viskosität (100°C, 65,5 %ig): 16.250 mm²/s

Viskosität (100°C, 3,5 %ig in Mineralöl mit $\eta_{100^\circ\text{C}} = 5,3 \text{ mm}^2/\text{s}$):
12,6 mm²/s

SSI^{*)} (3,5 %ig Mineralöl): 30.

15

Verdünnung der 65,5 %igen Emulsion mit Dibutylphthalat auf
60 % Polymerisatgehalt:

Viskosität (100°C, 60 %ig): 7.200 mm²/s.

20 Trotz der starken Erhöhung der Polymerisatkonzentration von
40 auf 60 % ist die Viskosität der Emulsion von 3800 mm²/s
nur auf 7200 mm²/s angestiegen (vgl. Beispiel 1). Dies ist
darauf zurückzuführen, daß weniger Mineralöl anwesend ist und
dadurch das dispers verteilte OCP in einem noch geringeren
25 Quellungszustand vorliegt.

30